

Rudolf Gompper<sup>1)</sup> und Hartmann Schaefer

Ketenderivate, XII<sup>2)</sup>

## Beiträge zur Chemie der Dithiocarbonsäureester und Ketenmercaptale

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

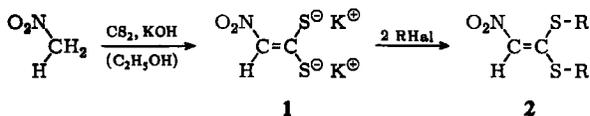
(Eingegangen am 15. September 1966)

Nitroketen-mercaptale (**2**, **4**), -*S,N*-acetale (**6**) und -aminale (**3**) lassen sich aus Nitroalkanen herstellen. — Die Struktur des Benzoyl-dithioessigsäure-methylesters (**9**) wird diskutiert und seine Umsetzung mit Aminen beschrieben. — Aus Benzylcyanid, CS<sub>2</sub>/Alkali und Chloracetamid entsteht 2-[Phenyl-cyan-methylen]-1.3-dithiolanon-(4) (**18**), das mit Aldehyden zu Cyaninfarbstoffen (**20**) reagiert. — Dithiocarbonsäureester vermögen sich an Chinone unter Bildung von 5-Hydroxy-benzo- und -naphtho-1.3-oxathiolen (**23**) zu addieren.

In früheren Mitteilungen dieser Reihe haben wir u. a. über die Synthese von Dithiocarbonsäureestern und Ketenmercaptalen durch Umsetzung von methylenaktiven Verbindungen mit Schwefelkohlenstoff/Alkali und mit Tris-alkylmercapto-carboniumsalzen berichtet. Als methylenaktive Verbindungen wurden außer Benzylcyanid und Desoxybenzoin vor allem Verbindungen der Malonesterreihe eingesetzt. Im folgenden sollen Umsetzungen der Nitroalkane sowie einige neue Reaktionen von tautomeriefähigen Dithiocarbonsäureestern beschrieben werden.

### Nitroketen-mercaptale, -*S,N*-acetale und -aminale

Nitromethan wurde erstmals von Freund<sup>3)</sup> mit Schwefelkohlenstoff und alkoholischer KOH-Lösung zum Dikaliumsalz **1** der Nitrodithioessigsäure umgesetzt (Ausb. ca. 50%). Mit **1** sind unseres Wissens bis jetzt keine weiteren Reaktionen vorgenommen worden. Durch Einwirkung von 2 Äquivalenten Alkylierungsmittel auf die Lösung von **1** in wäßrigem Methanol gelingt es leicht, die in Tab. 1 zusammengefaßten Nitroketen-mercaptale **2** in guten Ausbeuten zu gewinnen. Die Struktur von **2** ergibt sich aus den Reaktionen (s. u.) und den NMR-Spektren; *C*- oder *O*-Alkylierung von **1** findet also nicht statt.



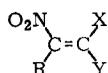
Der Versuch, aus **1** den Nitrodithioessigsäure-methylester herzustellen, ergab ein orangebraunes Öl, das sich beim Erhitzen explosionsartig zersetzte.

<sup>1)</sup> Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität München.

<sup>2)</sup> XI. Mittel.: R. Gompper und R. Kunz, Chem. Ber. **99**, 2900 (1966).

<sup>3)</sup> E. Freund, Ber. dtsh. chem. Ges. **52**, 542 (1919).

Tab. 1. Nitroketen-mercaptale **2** und **4**, Nitroketen-*S,N*-acetale **6** und Nitroketen-aminale **3** (UV-Absorptionsspektren in Methanol, IR-Spektren in KBr)



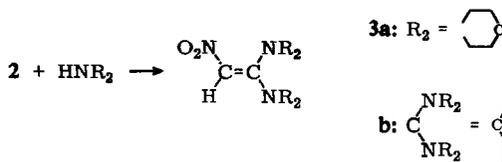
Verb.	R	X	Y	Ausb. %	IR (cm <sup>-1</sup> )			UV (m $\mu$ )	
					$\nu_{\text{NH}}$	$\nu_{\text{CH}}$ (Vinyl)	$\nu_{\text{asNO}_2}$	$\lambda_{\text{max}}$	log $\epsilon$
<b>2a</b>	H	SCH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	79	—	3128	1512	293 356	3.86 4.24
<b>2b</b>	H	SCH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	SCH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	72	3205 3310 3446	3132	1502	—	—
<b>2c</b>	H	S—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —S	S—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —S	92	—	3110	1508	235 351	3.72 4.22
<b>3a</b>	H	Morpholino	Morpholino	90	—	3103	1505	240 312 353	3.55 3.90 4.34
<b>3b</b>	H	NH—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —NH	NH—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —NH	89	3220	3110	1555	—	—
<b>4a</b>	CH <sub>3</sub>	S—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —S	S—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —S	17	—	—	1540	217 247 366	3.59 3.30 4.15
<b>4b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	S—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —S	S—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —S	50	—	—	1523	240 362	3.91 4.14
<b>6</b>	H	SCH <sub>3</sub>	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	74	—	3150	1525	232 274 357	3.84 3.54 4.39

Die NMR-Spektren von **2a** und **2c** (vgl. Tab. 2) stützen die für **2** angegebene Struktur. Das NMR-Spektrum von **1** (aufgenommen in D<sub>2</sub>O mit dem Na-Salz der 3-Trimethylsilyl-propansulfonsäure als innerem Standard) zeigt das Signal des Vinylprotons bei 8.0 ppm.

Tab. 2. NMR-Spektren der Nitroketenacetalderivate **2**, **3** und **6** (Tetramethylsilan als innerer Standard, TMS = 0 ppm)

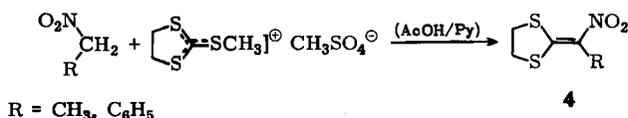
Verb.	Lösungsmittel	Protonenart	$\delta$ (ppm)	relat. Fläche
<b>2a</b>	CDCl <sub>3</sub>	=CH—	7.1	1
		S—CH <sub>3</sub>	2.55	6
<b>2c</b>	CDCl <sub>3</sub>	=CH—	7.6	1
		S—CH <sub>2</sub> —	3.55	4
<b>3b</b>	DMSO	NH	8.4	—
		=CH—	6.4	—
		N—CH <sub>2</sub> —	3.6	—
<b>6</b>	CDCl <sub>3</sub>	NH	11.8	—
		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7.38	—
		=CH—	6.73	—
		S—CH <sub>3</sub>	2.35	—

Chemisch wird die Struktur von **2** durch die Umsetzung mit Aminen zu den Nitroketen-aminale **3** (vgl. Tab. 1) bewiesen:

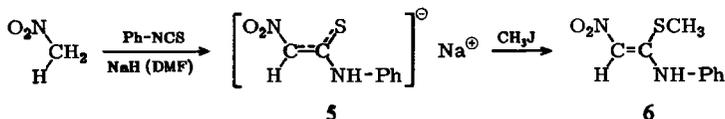


Nach den IR- und NMR-Spektren (vgl. Tab. 2) zu schließen, liegt auch das tautomericfähige **3b** in der Ketenaminalform vor.

Es ist uns nicht gelungen, höhere Nitroalkane nach verschiedenen Verfahren mit Schwefelkohlenstoff zu definierten Produkten umzusetzen. Die Einwirkung von 2-Methylmercapto-1,3-dithiolanium-methylsulfat auf Nitroäthan und Phenylnitromethan in Eisessig/Pyridin liefert jedoch die gewünschten Ketenmercaptale **4**, wenn auch in mäßigen Ausbeuten:



Ebenso wie mit Arylisocyanaten<sup>4-6</sup> läßt sich Nitromethan — nach Umwandlung in das Na-Salz mit Na-Hydrid in Dimethylformamid — auch mit Phenylsenföhl zur Reaktion bringen. Der Versuch, aus dem Na-Salz **5** durch Ansäuern Nitro-thioacetanilid in Freiheit zu setzen, scheiterte, da das zunächst gebildete rote Öl sich rasch zu einer schwarzen Masse zersetzte. Ohne Schwierigkeiten ist **5** jedoch mit Methyljodid in das Nitroketen-*S,N*-acetal **6** überführbar.



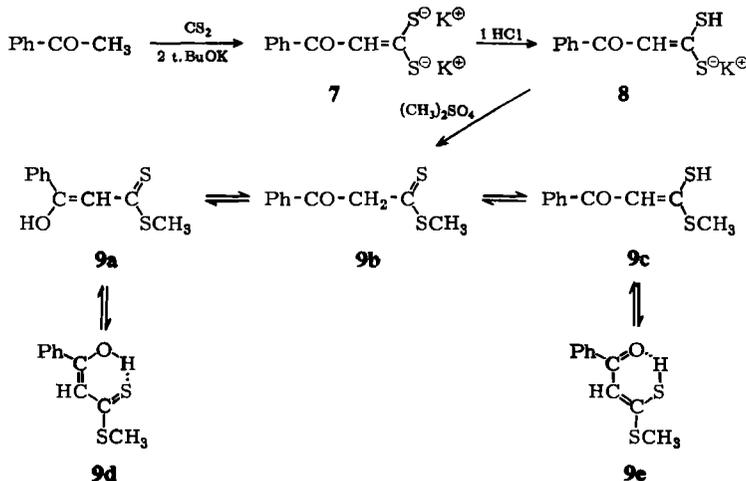
Im Gegensatz zu **3b** zeigt **6** im IR-Spektrum keine deutliche NH-Bande. Das dürfte auf eine starke Chelatisierung zurückzuführen sein. Damit steht in Einklang, daß im NMR-Spektrum von **6** (s. Tab. 2) das Signal des NH-Protons bei sehr viel tieferem Feld erscheint als in dem von **3b**.

### Benzoyl-dithioessigester bzw. $\beta$ -Hydroxy-dithiozimsäureester

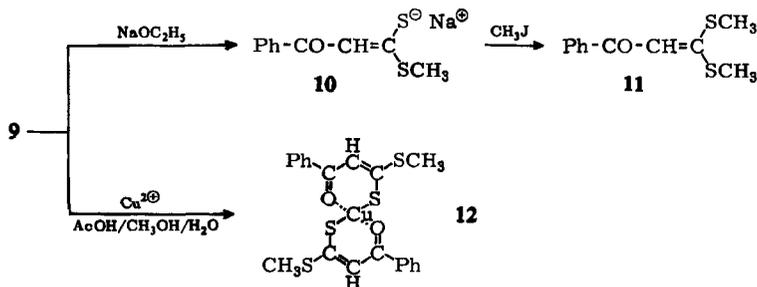
Acyl-dithioessigester bzw. die tautomeren Acylketen-halbmercaptale sind bislang nur wenig untersucht worden<sup>7-9</sup>. Obwohl die Umsetzung des Acetophenons und substituierter Acetophenone mit Schwefelkohlenstoff mehrfach bearbeitet worden ist<sup>7,9,10</sup>, blieb der Benzoyl-dithioessigsäure-benzylester — in schlechter Ausbeute aus dem Dikaliumsalz der entsprechenden Dithiosäure erhalten<sup>7</sup> — die einzige bekannte Benzoylverbindung dieser Reihe.

- <sup>4</sup>) A. Michael, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 39 (1905).  
<sup>5</sup>) W. Steinkopf und H. M. Daege, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 499 (1911).  
<sup>6</sup>) R. N. Boyd und R. Leshin, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2762 (1953).  
<sup>7</sup>) C. Kelber, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1252 (1910).  
<sup>8</sup>) R. Gompper und W. Töpfl, Chem. Ber. **95**, 2861 (1962).  
<sup>9</sup>) A. Thuillier und J. Vialle, Bull. Soc. chim. France **1958**, 1398; **1962**, 2182, 2187.  
<sup>10</sup>) E. Klingsberg und A. M. Schreiber, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2944 (1962).

Wir haben durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Acetophenon in Gegenwart von K-tert.-Butylat (Benzol als Lösungsmittel) das Dikaliumsalz **7** hergestellt (in Lösung), dieses dann durch Zugabe von einem Äquivalent Salzsäure in das Monokaliumsalz **8** umgewandelt und daraus schließlich mit Dimethylsulfat den Benzoyldithioessigsäure-methylester (**9**) gewonnen (Ausb. ca. 50%):



**9** ist nicht sehr stabil; an der Luft erfolgt Braunfärbung. Vorteilhaft wird **9** als trockenes Na-Salz **10** aufbewahrt. Auch ein Cu-Salz läßt sich aus **9** herstellen; seine — wenn auch mäßige — Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln legt die Struktur **12** nahe (die IR-Spektren von **10** und **12** sind sich sehr ähnlich):



Mit Methyljodid in Methanol erhält man aus **9** das bereits bekannte<sup>7)</sup> **11** in hoher Ausbeute.

Für **9** bieten sich 5 Strukturformeln (**9a**—**e**) an. Auf Grund der spektroskopischen Daten (s. Tab. 3) scheidet **9b** von vornherein aus. Das IR-Spektrum erlaubt keine Unterscheidung zwischen den übrigen Strukturformeln, da auch in dem von **11** die C=O-Bande unterhalb von 1600/cm erscheint.

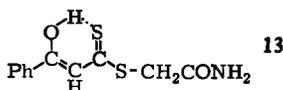
Aus dem NMR-Spektrum kann geschlossen werden, daß auch die Strukturformeln **9c** und **9e** nicht zutreffen, da in dem des vergleichbaren 1-Mercapto-1-methylmercapto-2-carbamoyl-2-cyan-äthylens<sup>8)</sup> (gemessen in CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H) das Signal des SH-Protons

Tab. 3. Spektren von 9, 11, 13 und 15

Verb.	UV (in CH <sub>3</sub> OH)		IR (in KBr)		NMR (in CCl <sub>4</sub> ; TMS = 0 ppm)				
	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	log $\epsilon$	(cm <sup>-1</sup> )	(ppm)	Relat. Fläche	Protonen- art			
9	236	3.72	1550	} vC=C	2.65	3	SCH <sub>3</sub>	Singulett	
	247	3.71	1583		6.86	1	=CH-	Singulett	
	259	3.63			ca. 7.6	5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Multipllett	
	332	3.98			13.2	1	OH	Singulett	
	380	4.36							
11	260	4.03			2.43	6	SCH <sub>3</sub>	Dublett	
	278	4.05	1607	vC=O	6.7	1	=CH-	Singulett	
	345	4.45			ca. 7.6	5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Multipllett	
13	252	3.81	1662	vC=O					
	333	3.97	3193	} vNH					
	380	4.35	3270						
			3305						
		3425							
15			1605	vC=C	2.0	8	{	CH <sub>2</sub>	
					3.7				CH <sub>2</sub>
					5.9				=CH-
					ca. 7.5				C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
					13.3				OH

bei 4.87 ppm auftritt (vgl. dazu auch Thioessigsäure: SH bei 4.73 ppm<sup>11)</sup>). Das Signal bei 13.2 ppm spricht hingegen eindeutig für die Struktur **9d**, da man in den NMR-Spektren stark chelatisierter  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen die Signale für die Chelating-Protonen bei sehr tiefem Feld findet (vgl. l.c.<sup>12)</sup>).

Durch Umsetzung von **8** mit Chloracetamid gelangt man in 63-proz. Ausbeute zu **13** (daneben erhält man in geringer Menge 1,1-Bis-carbamoylmethylmercapto-2-benzoyl-äthylen). **13**, das analog wie **9d** zu formulieren sein dürfte, ist stabiler als **9d**.

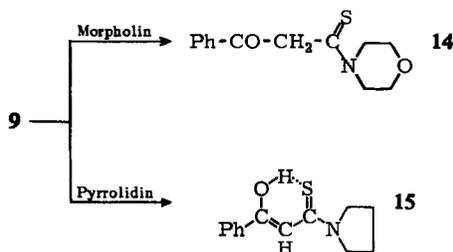


**9** reagiert glatt mit sek. Aminen; es entstehen die Thioamide **14** und **15**. Während das IR-Spektrum von **14** eine intensive C=O-Bande bei 1680/cm zeigt und **14** deshalb in festem Zustand sicher als Benzoylthioessigsäure-morpholid anzusprechen ist, findet sich in dem von **15** nur eine Bande bei 1605/cm. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß für **15** die angegebene Enolstruktur zutrifft. Dieser Strukturvorschlag wird durch das NMR-Spektrum (s. Tab. 3) gestützt.

Im NMR-Spektrum von **14** (in CDCl<sub>3</sub> mit TMS als innerem Standard aufgenommen) findet sich neben den Multipletts der Phenyl- und Morpholinprotonen je ein Singulett bei 4.76, 6.2 und 13.6 ppm. Die Integration ergibt für diese drei Signale zusammen eine relative Fläche von 3.9 gegenüber z.B. 10.3 der Phenylprotonen, d.h. es handelt sich um zwei Protonen. Plausibel erscheint die Annahme, daß **14** in CDCl<sub>3</sub> als Gemisch von Keto- und Enolform vorliegt. Das Protonenresonanzsignal bei 4.76 ppm wäre dann der Methylengruppe der Keto-

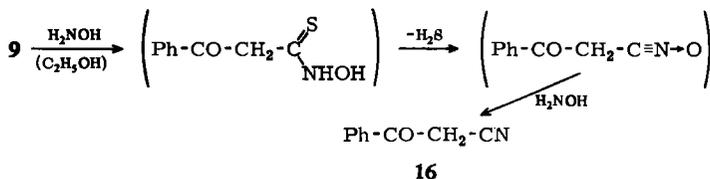
<sup>11)</sup> High Resolution NMR Spectra Catalog, Bd. I, Spektrum Nr. 257 (zusammengestellt von N. S. Bhacca, L. F. Johnson und J. N. Shoolery) Varian Associates, Palo Alto 1962.

<sup>12)</sup> H. Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, S. 125, 302, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1965.



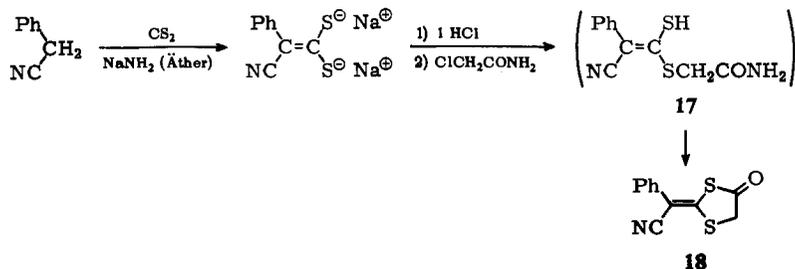
form zuzuordnen, während die Signale bei 6.2 und 13.6 ppm (die etwa dieselbe Intensität aufweisen) das Vinyl-H und das Chelatring-H der Enolform anzeigen. Aus dem Verhältnis der Intensitäten der Signale läßt sich ein Keto-Enol-Verhältnis von 61 : 39 errechnen.

Einen anomalen Verlauf nimmt die Umsetzung von **9** mit Hydroxylamin. An Stelle des erwarteten Isoxazolinderivates isoliert man in guter Ausbeute Benzoylacetonitril (**16**). Da einige Dithiocarbonsäuren ähnliche Reaktionen zeigen<sup>13-15</sup>) und auch *N*-Hydroxy-*N'*-phenyl-thioharnstoff in Phenylcyanamid umgewandelt werden kann<sup>16</sup>), halten wir folgenden Reaktionsablauf für wahrscheinlich:



## 2-[Phenyl-cyan-methylen]-1.3-dithiolanon-(4)

Nimmt man die zu **9** und **13** führenden Umsetzungen mit Benzylcyanid statt mit Acetophenon vor, so erhält man nur bei Verwendung von Chloracetamid ein definiertes Produkt. Es handelt sich aber nicht um den Dithiocarbonsäureester **17**, sondern um das 2-[Phenyl-cyan-methylen]-1.3-dithiolanon-(4) (**18**). Das IR-Spektrum ( $\nu_{\text{CN}}$  2208,  $\nu_{\text{CO}}$  1706/cm) steht mit der angegebenen Struktur **18** ebenso in Einklang wie die Alkalilöslichkeit der Substanz. — 1.3-Dithiolanon-(4) sind bisher nicht beschrieben (1.3-Dithiolan<sup>17</sup>). Die nach Abschluß unserer Untersuchungen<sup>18</sup>) bekannt-



<sup>13</sup>) *H. Wuyts*, Bull. Soc. chim. Belgique **38**, 195 (1932); **39**, 58 (1930), C. **1929** II, 2045; **1930** I, 2719.

<sup>14</sup>) *H. Wuyts* und *H. Koeck*, Bull. Soc. chim. Belgique **41**, 196 (1932), C. **1932** II, 1011.

<sup>15</sup>) *H. Wuyts* und *A. Lacourt*, Bull. Soc. chim. Belgique **42**, 1 (1933), C. **1933** I, 3076.

<sup>16</sup>) *L. Voltmer*, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 379 (1891).

<sup>17</sup>) *H. Fasbender*, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 1473 (1888).

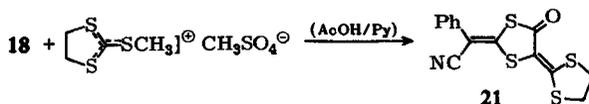
<sup>18</sup>) *H. Schaefer*, Dissertat., Techn. Hochschule Stuttgart 1965.



Die Löslichkeit der Verbindungen **20** in unpolaren Lösungsmitteln ist gering. Lösungen in polaren Medien wie z. B. Methanol oder Dimethylformamid sind, wie Farbänderungen anzeigen, in einigen Fällen nicht stabil. So fehlt z. B. im UV-Spektrum von **20c** in Methanol die in Dimethylformamid vorhandene intensive Bande bei 504 m $\mu$ . Bei dem Pentamethin-farbstoff **20e** nimmt beim Stehenlassen der DMF-Lösung die Intensität der Bande bei 563 m $\mu$  um etwa  $\frac{1}{3}$  ab und die der Bande bei 343 m $\mu$  entsprechend zu.

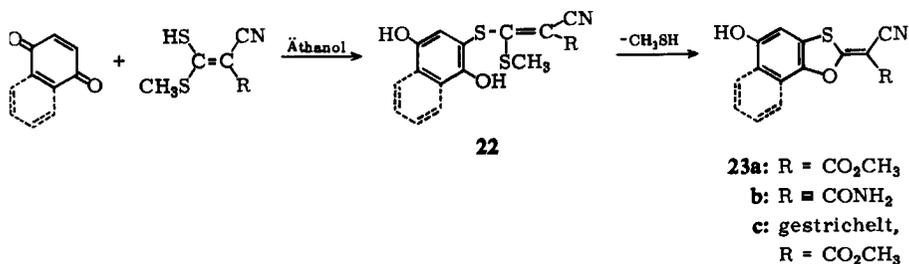
Die längstwelligen Absorptionsmaxima von **20** liegen nahe bei denen analoger Farbstoffe aus 3-Äthyl-rhodanin (vgl. l. c.<sup>21)</sup>).

Wie andere methylenaktive Verbindungen<sup>22)</sup> reagiert **18** auch glatt mit 2-Methylmercapto-1.3-dithiolanium-methylsulfat zu dem gelben **21** ( $\lambda_{\max}$  302, 370 m $\mu$ ; log  $\epsilon$  4.09, 4.27;  $\nu_{\text{CN}}$  2203,  $\nu_{\text{CO}}$  1640/cm).



### Addition von Dithiocarbonsäurederivaten an *p*-Chinone und Acrylnitril

Ebenso wie andere Thiosäuren<sup>23,24)</sup> addieren sich auch die aus methylenaktiven Verbindungen gewonnenen Dithiocarbonsäuren an *p*-Chinone. Setzt man die Dithiocarbonsäureester ein, so erhält man allerdings nicht die einfachen Addukte **22**, sondern unter Abspaltung von Methylmercaptan substituierte 5-Hydroxy-2-methylen-1.3-benzoxathiole **23**, die sich in Alkalien mit gelber Farbe lösen.



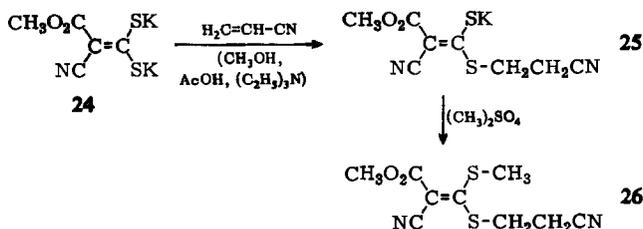
Analog wie die Addition an Chinone verläuft auch die Cyanäthylierung der Dithiocarbonsäuren. Läßt man z. B. das Salz **24** in methanolischer Suspension unter Zusatz von Eisessig und Triäthylamin mit Acrylnitril reagieren, so resultiert in hoher Ausbeute das Kaliumsalz **25**. Während in Methanol eine zweifache Cyanäthylierung von **24** bzw. **25** nicht zu erzielen ist, kann **25** ohne weiteres zu **26** methyliert werden.

<sup>21)</sup> L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, R. H. Sprague, R. H. Van Dyke, E. VanLare, G. Van Zandt und F. L. White, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5326 (1951); L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, R. H. Sprague, R. H. Van Dyke, E. VanLare, G. Van Zandt, F. L. White, H. W. J. Cressman und S. G. Dent jr., ebenda **73**, 5332 (1951).

<sup>22)</sup> R. Gompper und E. Kutter, Chem. Ber. **98**, 1365 (1965).

<sup>23)</sup> Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Dtsch. Reichs-Pat. 175070 (1905), C. 1906 II, 1466.

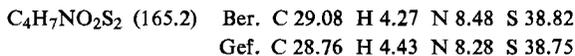
<sup>24)</sup> B. Ghosh und S. Smiles, J. chem. Soc. [London] **105**, 1396 (1914).



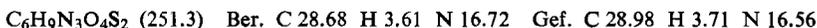
Dem Institutsdirektor, Herrn Prof. Dr. H. Brederick, dem Fonds der Chemischen Industrie und den Farnefabriken Bayer AG sind wir für die Förderung dieser Untersuchungen zu großem Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche

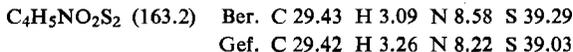
*1-Nitro-2.2-bis-methylmercapto-äthylen (2a)*: Zu 10.7 g Dikaliumsalz **1**<sup>3)</sup> in 50 ccm Methanol und 75 ccm Wasser wurden unter Kühlung 9.5 ccm Dimethylsulfat getropft. Nach kurzer Zeit fiel ein Niederschlag aus; die Reaktionsmischung wurde noch 1.5 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, das Produkt dann durch Eingießen in 300 ccm Wasser vollends ausgefällt und abfiltriert. Aus Methanol (mit A-Kohle) lange gelbe Spieße, Schmp. 125–126°. Ausb. 6.5 g (79%).



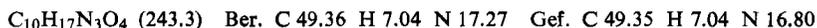
*1-Nitro-2.2-bis-carbamoylmethylmercapto-äthylen (2b)*: 4.3 g **1**<sup>3)</sup> wurden in einer Mischung von je 30 ccm Methanol und DMF gelöst und in kleinen Portionen 3.7 g Chloracetamid eingetragen. Die Mischung wurde ca. 1 Stde. unter Rückfluß gekocht und über Nacht stehen gelassen. Beim Versetzen mit Äther fiel ein voluminöser Niederschlag aus, der abfiltriert und zweimal aus Wasser (mit A-Kohle) umkristallisiert wurde. Schwach bräunliche Kristalle mit silbrigem Oberflächenglanz, Schmp. 185–186° (Zers.). Ausb. 3.6 g (72%).



*1-Nitro-2.2-äthylendimercapto-äthylen (2c)*: Zu einer Lösung von 21.3 g **1** in 75 ccm Methanol und 75 ccm Wasser wurden 18.8 g 1,2-Dibrom-äthan gegeben und das Gemisch auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach ca. 1/2 Stde. begann ein dunkler Niederschlag auszufallen. Es wurde noch weitere 30 Min. erhitzt und nach Abkühlen filtriert. Aus Methanol (A-Kohle) gelbbraune, glänzende Blättchen, Schmp. 107–109°. Ausb. 15 g (92%).



*1-Nitro-2.2-dimorpholino-äthylen (3a)*: 4.13 g **2a** wurden mit 7 ccm Morpholin etwa 15 Min. zum Sieden erhitzt (Mercaptanentwicklung). Beim Abkühlen fiel ein kristalliner Niederschlag aus. Aus 50 ccm Methanol zitronengelbe Kristalle, Schmp. 193–194°. Ausb. 5.7 g (90%).



*1-Nitro-2.2-äthylendiamino-äthylen (3b)*: 1.65 g **2a** in 20 ccm Äthanol wurden mit 1 g Äthylendiamin 1 Stde. zum Sieden gebracht. Beim Abkühlen kristallisierten schwach gelbliche Nadeln aus. Aus Äthanol farblose derbe Nadeln, Schmp. 169–170° (Zers.). Ausb. 1.16 g (89%).



*1-Nitro-2,2-äthylendimercapto-1-methyl-äthylen (4a)*: Aus 1.36 g *Äthylen-trithiocarbonat* und 1 ccm *Dimethylsulfat* wurde das *2-Methylmercapto-1,3-dithiolanium-methylsulfat* hergestellt<sup>22)</sup>. Die Schmelze wurde mit 10 ccm *Eisessig* und 1.5 ccm *Pyridin* versetzt und anschließend 0.7 ccm *Nitroäthan* zugegeben. Die Mischung wurde 1 Stde. zum leichten Sieden erwärmt und über Nacht stehengelassen. Beim Versetzen mit Eiswasser resultierte ein gelbbrauner Niederschlag; aus wenig Aceton (A-Kohle) gelbbraune Nadeln, Schmp. 119—122°. Ausb. 0.30 g (17%).

$C_5H_7NO_2S_2$  (177.3) Ber. C 33.87 H 3.98 N 7.90 S 36.17  
Gef. C 33.58 H 3.64 N 7.90 S 36.00

*1-Nitro-2,2-äthylendimercapto-1-phenyl-äthylen (4b)*: Wie vorstehend beschrieben, jedoch mit 1.37 g *Phenylnitromethan*. *Eisessig* und *Pyridin* wurden im Rotationsverdampfer i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Äther digeriert, die äther. Lösung abgegossen und der Rückstand in Aceton gelöst, die Lösung filtriert und mit Wasser versetzt. Beim Abkühlen wurde ein gelber Niederschlag erhalten, der zweimal aus Aceton (A-Kohle) umkristallisiert wurde. Zitronengelbe Nadeln, Schmp. 120—123°, Ausb. 1.2 g (50%).

$C_{10}H_9NO_2S_2$  (239.3) Ber. C 50.19 H 3.79 N 5.85 S 26.80  
Gef. C 50.59 H 3.73 N 6.42 S 26.72

*1-Nitro-2-anilino-2-methylmercapto-äthylen (6)*: 12.2 g *Nitromethan* wurden in 180 ccm absol. DMF gelöst und bei 0° 9.6 g einer 50-proz. Suspension von *Natriumhydrid* in Mineralöl eingetragen. Zu der trüben Lösung wurden ohne weitere Kühlung 27 g *Phenylsenföhl* getropft. Anschließend wurde zur Mäßigung der exothermen Reaktion gut gekühlt (Temp. soll 50° nicht überschreiten). Sobald die Temp. wieder zurückging, wurde noch 1 Stde. bei Raumtemp. und nach anschließendem Zutropfen von 28.4 g *Methyljodid* noch etwa 1/2 Stde. bei Raumtemp. gerührt, dann in Eiswasser gegeben und der orangefarbene Niederschlag abgesaugt. Aus Methanol/Aceton (2:1) schwach gelbe rhombische Kristalle, Schmp. 147—148°. Ausb. 31 g (74%).

$C_9H_{10}N_2O_2S$  (210.3) Ber. C 51.40 H 4.79 N 13.32 S 15.25  
Gef. C 51.22 H 4.74 N 12.99 S 15.18

*β-Hydroxy-dithiozimsäure-methylester (9d)*: In einem 2-l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 56 g *K-tert.-Butylat* in 400 ccm absol. Benzol aufgeschlämmt und unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser 19 g  $CS_2$  und 30 g *Acetophenon*, gelöst in 350 ccm absol. Benzol, während ca. 1 Stde. zuge tro pft. Es resultierte eine orangefarbene Suspension, die 4 Stdn. bei Raumtemp. gerührt wurde. Danach wurden 300 ccm Methanol zugegeben; zur entstandenen rotbraunen Lösung wurden 20.65 ccm 12.1 n *HCl* getropft (Dunkelfärbung). Unter Eiskühlung wurden schließlich noch 24 g *Dimethylsulfat* (Unterschuß, damit keine Dimethylierung eintritt) zugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt und über Nacht stehengelassen. Vom Bodensatz wurde abfiltriert, die Lösung gut getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der ölige Rückstand erstarrte beim Kühlen mit Eis. Aus absol. Äthanol orangefarbene Blättchen von charakteristischem Geruch, Schmp. 56—57°. Ausb. roh 44.6 g (85%); rein 25.2 g (48%).

$C_{10}H_{10}OS_2$  (210.3) Ber. C 57.11 H 4.79 S 30.49 Gef. C 56.83 H 4.82 S 30.77

*Na-Salz 10 von 9*: 21 g 9 wurden zur Lösung von 2.3 g Na in 100 ccm *Methanol* gegeben und nach dem Stehenlassen über Nacht das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Es blieben 23 g eines gelben Pulvers zurück. Zers.-P. 237—238° (Braunfärbung ab ca. 220°).

*Cu(II)-Salz 12 von 9d*: 1.05 g 9d wurden in 30 ccm *Methanol* und 10 ccm *Eisessig* heiß gelöst. Nach Abgießen vom Ungelösten wurde die heiße Lösung von 1.85 g  $Cu(CH_3CO_2)_2 \cdot CuO \cdot 6H_2O$  in 20 ccm Wasser und 10 ccm *Eisessig* zugefügt, nach Erkalten der Niederschlag

abgesaugt und mit Eisessig/Wasser (1:4) gewaschen. Aus viel Butylacetat dunkelbraune Nadelchen mit violettem Oberflächenglanz, Schmp. 163–164° (Zers.). Ausb. 1.05 g (44%).

$C_{20}H_{18}CuO_2S_4$  (482.2) Ber. C 49.81 H 3.77 S 26.80 Gef. C 49.71 H 3.74 S 25.95

*β-Hydroxy-dithiozimtsäure-carbamoylmethylester* (13): Es wurde wie bei der Herstellung von **9d** gearbeitet. Zur Alkylierung wurden 23,4 g *Chloracetamid* in kleinen Portionen zu der Reaktionsmischung gegeben und das Ganze 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt. Nach 12stdg. Stehenlassen wurde Flüchtigtes i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Wasser digeriert. Die wasserunlösliche Substanz kam aus viel Äthanol in goldgelben Nadeln, Schmp. 145–146°. Ausb. 40 g (63%).

$C_{11}H_{11}NO_2S_2$  (253.3) Ber. C 52.16 H 4.38 N 5.53 S 25.32  
Gef. C 51.98 H 4.64 N 5.39 S 25.17

*1.1-Bis-carbamoylmethylmercapto-2-benzoyl-äthylen*: Die Substanz hinterblieb in geringer Menge als Rückstand beim Behandeln von rohem **13** mit heißem Äthanol. Sie konnte aus Dimethylformamid/Wasser (1:1) (mit A-Kohle) umkristallisiert werden. Farblose Nadelchen, Schmp. 220–221° (Zers.).

$C_{13}H_{14}N_2O_3S_2$  (310.4) Ber. C 50.30 H 4.55 N 9.03 S 20.66  
Gef. C 50.27 H 4.59 N 8.75 S 20.49

*Benzylthioessigsäure-morpholid* (14): 1.5 g **9** wurden mit 2 ccm *Morpholin* in wenig Äthanol 5 Min. zum Sieden erhitzt und über Nacht stehengelassen. Anschließend wurde in Eiswasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Gelbe Spicbe, Schmp. 127–129°. Ausb. roh 1.7 g (96%), rein 1.35 g (76%).

$C_{13}H_{15}NO_2S$  (249.3) Ber. C 62.62 H 6.06 N 5.62 Gef. C 62.98 H 6.30 N 5.62

*β-Hydroxy-thiozimtsäure-pyrrolidid* (15): 1.05 g **9** wurden mit 0.5 ccm *Pyrrolidin* in wenig Äthanol 45 Min. zum leichten Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fielen nadelförmige Kristalle aus. Sie wurden zweimal aus Äthanol (A-Kohle) umkristallisiert. Schwach orange-farbene Kristalle, Schmp. 124–126°. Ausb. roh 1.1 g (95%); rein 0.95 g (82%).

$C_{13}H_{15}NOS$  (233.3) Ber. C 66.92 H 6.48 N 6.00 S 13.74  
Gef. C 66.66 H 6.41 N 6.22 S 13.81

*Benzoylacetoneitril* (16): Zu 2.1 g **9** und 0.7 g *Hydroxylaminhydrochlorid* in 40 ccm Äthanol wurde 1 g Triäthylamin gegeben. Die Mischung färbte sich dunkel; sie wurde 1/2 Stde. zum Sieden erhitzt und über Nacht stehengelassen. Zur Aufarbeitung wurde in Eiswasser gegossen und der ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Durch Einengen des Filtrats konnte die Ausb. noch gesteigert werden. Zur Reinigung wurde dreimal aus Benzol/tiefsiedendem Petroläther umkristallisiert. Farblose, glänzende Blättchen, Schmp. 78–80° (Lit. 25,26): 80–81°. Ausb. 1.25 g (86%).

$C_9H_7NO$  (145.2) Ber. C 74.44 H 4.86 N 9.65 Gef. C 74.76 H 5.20 N 9.58

*2-[Phenyl-cyan-methylen]-1.3-dithiolanon-(4)* (18): 25.5 g *NaNH<sub>2</sub>* wurden in 500 ccm absol. Äther aufgeschlämmt und 33 ccm *Benzylcyanid* unter Kühlung und Rühren zuge tropft. Die braunrote Suspension wurde noch 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Unter neuerlicher Kühlung wurden anschließend 18 ccm *CS<sub>2</sub>* zuge tropft, die Mischung 1 Stde. gerührt, dann i. Vak. die leicht flüchtigen Anteile entfernt, der Rückstand in 300 ccm Methanol gelöst, die tief braunrote Lösung unter Kühlung mit 24 ccm 12.5*n HCl* und unter Kühlung mit 26 g *Chloracetamid* versetzt. Es wurde etwa 15 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, wobei allmähliche Aufhellung nach Ockergelb eintrat. Anschließend wurde in 1 l Eiswasser, das 30 ccm konz. Salzsäure enthielt,

<sup>25)</sup> H. B. König, W. Siefken und H. A. Offe, Chem. Ber. **87**, 825 (1954).

<sup>26)</sup> K. v. Auwers und H. Wunderling, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1062 (1934).

eingegossen, der gelbbraune Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Die Umkristallisation erfolgte entweder aus wenig Methanol, wobei man das reinste Produkt erhielt, oder aus Cyclohexan, wobei die Bildung roter Öle nicht ganz vermieden werden konnte. Nahezu farblose Nadeln, Schmp. 142–143°. Ausb. roh 52 g (80%, bez. auf eingesetztes Chloracetamid), rein 13 g (20%).

$C_{11}H_7NOS_2$  (233.3) Ber. C 56.63 H 3.03 N 6.00 S 27.49

Gef. C 56.76 H 2.96 N 6.15 S 27.52

*4-Amino-2-mercapto-3-methoxycarbonyl-thiophen-carbonsäure-(5)-amid (19)*: Aus *Cyanessigsäure-methylester*, *Schwefelkohlenstoff* und *K-Methylat* wurde nach l.c.<sup>8)</sup> das *Dikaliumsalz der Cyanmethoxycarbonyl-dithioessigsäure* hergestellt und davon 5 g in 100 ccm Methanol aufgeschlämmt. 1.62 ccm einer 12.35 n *HCl* wurden zugegeben und in kleinen Portionen dann 1.86 g *Chloracetamid* eingetragen. Die Reaktionsmischung wurde 15 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, danach in ca. 0.5 l Wasser gegeben, der Niederschlag abgesaugt und zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 174–176°. Ausb. 2.6 g (56%).

$C_7H_8N_2O_3S_2$  (232.3) Ber. C 35.19 H 3.47 N 12.06 S 27.60

Gef. C 36.25 H 3.64 N 12.26 S 27.28

*2-[Phenyl-cyan-methylen]-5-[p-dimethylamino-benzyliden]-1.3-dithiolanon-(4) (20a)*: Zu 1.16 g **18** in 15 ccm absol. *Pyridin* und 15 ccm *Acetanhydrid* wurden 0.75 g *p-Dimethylaminobenzaldehyd* gegeben. Nach 5tägigem Stehenlassen wurde der rotbraune Niederschlag abgesaugt; aus Dimethylformamid ziegelrote Nadeln, Schmp. 275–276°. Ausb. 0.5 g (28%).

$C_{20}H_{16}N_2OS_2$  (364.5) Ber. C 65.90 H 4.42 N 7.69 S 17.59

Gef. C 65.97 H 4.62 N 7.47 S 17.89

*2-[Phenyl-cyan-methylen]-5-[p-dimethylamino-cinnamyliden]-1.3-dithiolanon-(4) (20b)*: Zu 1.16 g **18** in 10 ccm absol. *Pyridin* und 10 ccm *Acetanhydrid* wurden 0.88 g *p-Dimethylaminozimtaldehyd* gegeben. Unter Erwärkung färbte sich die Reaktionsmischung olivgrün. Nach Stehenlassen über Nacht resultierten nahezu schwarze Kristalle. Aus Dimethylformamid blauviolette, glänzende Nadeln, Schmp. 257–259° (Zers.). Ausb. 0.4 g (21%).

$C_{22}H_{18}N_2OS_2$  (390.5) Ber. C 67.66 H 4.64 N 7.17 S 16.42

Gef. C 67.51 H 4.65 N 6.97 S 16.65

Analogue wurden die folgenden 5 Verbindungen hergestellt.

*2-[Phenyl-cyan-methylen]-5-[p-dimethylamino-phenylimino]-1.3-dithiolanon-(4) (20c)*: Aus 1.16 g **18** und 0.75 g *p-Nitroso-dimethylanilin* in 15 ccm *Acetanhydrid*. Aus Dimethylformamid rotviolette Nadeln, Schmp. 229–230° (Zers.). Ausb. 0.74 g (40%).

$C_{19}H_{15}N_3OS_2$  (365.5) Ber. C 62.43 H 4.13 N 11.49 S 17.54

Gef. C 62.55 H 4.14 N 11.85 S 17.61

*2-[Phenyl-cyan-methylen]-5-[3-methylanilino-allyliden]-1.3-dithiolanon-(4) (20d)*: Aus 0.58 g **18** und 0.4 g  $\beta$ -*Methylanilino-acrolein* in 5 ccm *Acetanhydrid*. Aus Acetonitril braunrote, glänzende Nadelchen, Schmp. 229–230°. Ausb. 0.45 g (48%).

$C_{21}H_{16}N_2OS_2$  (376.5) Ber. C 66.99 H 4.28 N 7.44 S 17.03

Gef. C 67.11 H 4.64 N 7.60 S 16.92

*2-[Phenyl-cyan-methylen]-5-[5-(1.2.3.4-tetrahydro-chinolino)-pentadien-(2.4)-yliden]-1.3-dithiolanon-(4) (20e)*: Aus 0.057 g **18** und 0.052 g *5-[1.2.3.4-Tetrahydro-chinolino]-pentadien-(2.4)-al-(1)*<sup>27)</sup> in 15 ccm absol. *Pyridin* und 0.15 ccm *Acetanhydrid*. Aus Dimethylformamid schwarzgrüne, glänzende Blättchen, Schmp. 242–244°. Ausb. 0.060 g (56%).

<sup>27)</sup> Herrn Dr. W. Dieterle sei auch an dieser Stelle für die Überlassung einer Probe dieser Substanz herzlich gedankt.

$C_{25}H_{20}N_2OS_2$  (428.6) Ber. C 70.05 H 4.70 N 6.54 S 14.96  
Gef. C 69.84 H 4.84 N 6.83 S 14.74

2-[Phenyl-cyan-methylen]-5-[2-(1.3.3-trimethyl-indolinyli-den-(2))-äthyliden]-1.3-dithiolan-on-(4) (20f): Aus 1.61 g **18** und 1.0 g 1.3.3-Trimethyl-2-formylmethylen-indolin in 15 ccm absol. Pyridin und 15 ccm Acetanhydrid. Aus Benzol/Leichtbenzin graphitähnliche Kriställchen, nach Zerreiben purpurrot, Schmp. 250–252°. Ausb. 1.8 g (87%).

$C_{24}H_{20}N_2OS_2$  (416.6) Ber. C 69.19 H 4.84 N 6.72 S 15.40  
Gef. C 69.42 H 5.11 N 6.97 S 15.44

2-[Phenyl-cyan-methylen]-5-[2-(1-methyl-benzthiazolinyli-den-(2))-äthyliden]-1.3-dithiolan-on-(4) (20g): Aus 0.58 g **18** und 0.48 g 1-Methyl-2-formylmethylen-benzthiazolin in 3.5 ccm absol. Pyridin und 3.5 ccm Acetanhydrid. Aus Dimethylformamid grüngoldene, glänzende Nadeln, Schmp. 235–236°. Ausb. 0.9 g (90%).

$C_{21}H_{14}N_2OS_3$  (406.5) Ber. C 62.04 H 3.47 N 6.89 S 23.66  
Gef. C 61.98 H 3.67 N 6.84 S 22.56

2-[Phenyl-cyan-methylen]-5-[1.3-dithiolanyli-den-(2)]-1.3-dithiolan-on-(4) (21): Das 2-Methylmercapto-1.3-dithiolanium-methylsulfat (s. bei **4a**) aus 1.36 g Äthylen-trithiocarbonat und 1 ccm Dimethylsulfat wurde mit 15 ccm Eisessig und 1.5 ccm Pyridin sowie 2.33 g **18** versetzt. Die Mischung wurde 45 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Stehenlassen über Nacht erstarrte der Kolbeninhalt. Das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und aus Dimethylformamid umkristallisiert (ca. 60 ccm für 3 g Produkt). Strohgelbe Nadeln mit starkem Oberflächenglanz, Schmp. 256–257°. Ausb. 3.1 g (93%).

$C_{14}H_9NOS_4$  (335.5) Ber. C 50.11 H 2.71 N 4.17 S 38.23  
Gef. C 50.00 H 2.64 N 4.42 S 37.83

5-Hydroxy-2-[methoxycarbonyl-cyan-methylen]-1.3-benzoxathiol (**23a**): 1.0 g *p*-Benzochinon wurde in 20 ccm Äthanol heiß gelöst und zu einer Aufschlammung von 1.9 g  $\beta$ -Mercapto- $\beta$ -methylmercapto- $\alpha$ -cyan-acrylsäure-methylester<sup>8)</sup> gegeben. Die Mercaptoverbindung löste sich allmählich auf und gleichzeitig begann die Abscheidung eines feinen Niederschlages, der sich noch vermehrte, wenn das Reaktionsgemisch etwa 1 Stde. zum leichten Sieden erwärmt wurde. Nach Stehenlassen über Nacht wurde der Niederschlag abgesaugt. Durch Versetzen des Filtrats mit Wasser konnte die Ausb. noch erhöht werden. Aus etwa 80 ccm Äthanol unter Zusatz von A-Kohle farblose, verfilzte Nadelchen, Schmp. 257–259° (Zers.). Ausb. 2.2 g (88%).

$C_{11}H_7NO_4S$  (249.3) Ber. C 52.99 H 2.83 N 5.62 S 12.86  
Gef. C 53.06 H 3.00 N 5.84 S 12.78

5-Hydroxy-2-[carbamoyl-cyan-methylen]-1.3-benzoxathiol (**23b**): 1.0 g *p*-Benzochinon und 1.5 g  $\beta$ -Mercapto- $\beta$ -methylmercapto- $\alpha$ -cyan-acrylsäureamid<sup>8)</sup> wurden jeweils in etwa 20 ccm Äthanol heiß gelöst und die Lösungen vereinigt. Die Reaktionsmischung wurde 1/2 Stde. zum Sieden erhitzt, wobei unter Mercaptanentwicklung ein Niederschlag ausfiel. Nach 1.5stdg. Stehenlassen wurde mit 100 ccm Wasser verdünnt und der gesamte Niederschlag abgesaugt. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Butylacetat/Dimethylformamid farblose Nadelchen, Schmp. > 360°. Ausb. 1.9 g (81%).

$C_{10}H_6N_2O_3S$  (234.2) Ber. C 51.28 H 2.58 N 11.96 S 13.69  
Gef. C 51.33 H 2.91 N 11.95 S 13.36

5-Hydroxy-2-[methoxycarbonyl-cyan-methylen]-naphth[2.1-d]-1.3-oxathiol (**23c**): 1.6 g 1.4-Naphthochinon wurden in 30 ccm Äthanol unter Erwärmen gelöst und der Lösung eine Aufschlammung von 1.9 g  $\beta$ -Mercapto- $\beta$ -methylmercapto- $\alpha$ -cyan-acrylsäure-methylester<sup>8)</sup> zuge-

fügt. Es wurde etwa 1 Stde. zum Sieden erhitzt, über Nacht stehengelassen, dann der ausgefallene braune Niederschlag abgesaugt und durch Eingießen des Filtrats in Wasser noch eine weitere Fraktion gewonnen. Die Substanz konnte aus Aceton/Wasser umkristallisiert werden, wobei evtl. auftretende Emulsionen mit einem Tropfen konz. Salzsäure gebrochen wurden. **Mikrokristalline bräunliche Substanz, Schmp. 288–290° (Zers.). Ausb. 2.6 g (87%).**

$C_{15}H_9NO_4S$  (299.4) Ber. C 60.17 H 3.03 N 4.68 S 10.71

Gef. C 60.38 H 3.37 N 4.73 S 10.68

*K-Salz 25 des 1-Mercapto-1-[2-cyan-äthylmercapto]-2-methoxycarbonyl-2-cyan-äthylens:* Aus *Cyanessigsäure-methylester*,  $CS_2$  und *K-Methylat* wurde wie bei der Herstellung von **19** das *Dikaliumsalz 24* gewonnen<sup>8)</sup>. 25 g davon wurden fein gepulvert in 200 ccm Methanol suspendiert, unter Kühlung mit Wasser und kräftigem Rühren 14 ccm *Acrylnitril* zugetropft und die Mischung anschließend noch mit 10 ccm *Eisessig* und 10 ccm *Triäthylamin* versetzt. Es wurde ca. 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt und über Nacht stehengelassen. Die Suspension verwandelte sich dabei in einen feinen weißen Niederschlag. Aus Äthanol leicht gelbe rhombische Blättchen, Schmp. 205–207° (Orangefärbung). Ausb. 22.4 g (84%).

$KC_8H_7N_2O_2S_2$  (266.4) Ber. C 36.07 H 2.65 N 10.51 Gef. C 36.10 H 2.88 N 10.46

*1-Methylmercapto-1-[2-cyan-äthylmercapto]-2-methoxycarbonyl-2-cyan-äthylens (26):* 6.6 g **25** wurden in 70 ccm Methanol aufgeschlämmt und mit 6.3 g *Dimethylsulfat* versetzt. Nach 2-tägigem Stehenlassen wurde mit Wasser verdünnt, wobei sich ein orangerotes Öl und beim Stehenlassen farblose Kristalle abschieden. Das Öl kristallisierte beim Abkühlen. Aus wenig Methanol farblose Kristalle, Schmp. 77–78°. Ausb. 5.5 g (92%).

$C_9H_{10}N_2O_2S_2$  (242.3) Ber. C 44.61 H 4.16 N 11.56 Gef. C 44.34 H 4.20 N 11.42

[385/66]